

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-270244

(P2002-270244A)

(43) 公開日 平成14年9月20日 (2002.9.20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 2 9
			A 5 H 0 5 0
4/02		4/02	C
			D
4/04		4/04	A
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-72347(P2001-72347)

(22) 出願日 平成13年3月14日 (2001.3.14)

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

(72) 発明者 林 政彦

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 荒井 創

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日

本電信電話株式会社内

(74) 代理人 100082717

弁理士 雨宮 正季

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池ならびに負極および正極の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】低コストで放電容量が大きく安全性の高い電池を提供し、またそれに用いられる電極の製造方法を提供する。

【解決手段】2価ないし3価のイオンを可逆的に挿入・脱離できる物質を含む正極を有し、前記イオンを還元して得られる金属またはその化合物あるいは前記イオンを可逆的に挿入・脱離できる物質を含む負極を有し、前記正極および負極と電気化学反応をするためのイオン移動を行い得る物質を電解質物質として有することを特徴とする。

【効果】低コストで放電容量が大きく安全性の高い電池を実現することができ、携帯用の種々の電子機器の電源を始め、様々な分野に利用できるという利点を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2 価ないし 3 価のイオンを可逆的に挿入・脱離できる物質を含む正極を有し、前記イオンを還元して得られる金属またはその化合物あるいは前記イオンを可逆的に挿入・脱離できる物質を含む負極を有し、前記正極および負極と電気化学反応をするためのイオン移動を行い得る物質を溶質として含む非水電解液を有することを特徴とする電池。

【請求項 2】 前記 2 価ないし 3 価のイオンが、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウムの一種以上を含むことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 3】 前記負極が  $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  ( $M=Mg, Ca$ ) より選ばれる一種以上を含む請求項 1 または 2 記載の電池。

【請求項 4】 前記負極が電池構成前に前記イオンを含んでおり電池構成後の放電によって前記イオンを放出できる物質であることを特徴とする請求項 1 から 3 記載のいずれかの電池。

【請求項 5】 前記負極が、 $A_xM_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  ( $A=Mg, Ca, Zn, Al, M=Mg, Ca$ ) の一種以上を含むことを特徴とする請求項 3 記載の電池。

【請求項 6】 前記正極が  $Fe_2(MO_4)_3$  ( $M=S, W, Mo$ ) の一種以上を含むことを特徴とする請求項 1 から 5 記載のいずれかの電池。

【請求項 7】 前記正極が電池構成前に前記イオンを含んでおり、電池構成後の充電によって前記イオンを放出し、負極内に前記イオンを供給することのできる物質であることを特徴とする請求項 1 から 6 記載のいずれかの電池。

【請求項 8】 前記正極が  $A_xFe_2(MO_4)_3$  ( $A=Mg, Ca, Zn, Al, M=S, W, Mo$ ) の一種以上を含むことを特徴とする請求項 7 記載の電池。

【請求項 9】 前記正極が、前記イオンがマグネシウムでは  $MgCo_2O_4$ 、 $MgMn_2O_4$ 、 $MgWO_4$ 、 $MgZrO_3$ 、 $MgCeO_3$ 、 $MgSnO_3$  の一種以上、前記イオンがカルシウムでは  $CaMnO_3$ 、 $CaMn_2O_4$ 、 $CaCoO_{2.5}$ 、 $CaCo_2O_4$ 、 $CaSnO_3$ 、 $CaWO_4$ 、 $CaCeO_3$ 、 $CaFeO_{2.5}$  の一種以上、前記イオンが亜鉛では  $ZnWO_4$ 、 $ZnMn_2O_4$ 、 $ZnCo_2O_4$  の一種以上、前記イオンがアルミニウムでは  $MnAl_2O_4$ 、 $CoAl_2O_4$  の一種以上であることを特徴とする請求項 7 記載の電池。

【請求項 10】 前記非水電解液溶媒として、アセトニトリルを含むことを特徴とする請求項 1 から 9 記載のいずれかの電池。

【請求項 11】  $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  ( $M=Mg, Ca$ ) より選ばれる一種以上の物質に、化学的ないし電気化学的手法により 2 価ないし 3 価の金属イオンを挿入することを特徴とする負極の製造方法。

【請求項 12】  $Fe_2(MO_4)_3$  ( $M=S, W, Mo$ )

より選ばれる一種以上の物質に化学的ないし電気化学的手法により 2 価ないし 3 価の金属イオンを挿入することを特徴とする正極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電池ならびに負極および正極の製造方法、さらに詳細には、リチウム電池よりも低コストで、2 価ないし 3 価イオンを用いる非水電解液電池の正・負極物質とその製造方法、及びそれを用いる電池を提供する技術に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及び問題点】 リチウム金属及びその化合物を負極物質とするリチウム電池は、負極に含まれるリチウムイオンの正極物質への挿入・脱離反応によって、その大放電容量と充放電可逆性を達成している。

【0003】 しかし、電池内に含まれるリチウムは非常に反応性が高いために、過充電や内部短絡によって発煙・発火を引き起こし電池全体の安全性に問題が生じる場合があった。また、リチウムは希少金属の一つであり、埋蔵量が少なく高価であるため、電池作製に関して高コストになるという問題点があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のような現状の課題を解決し、低コストで放電容量が大きく安全性の高い電池を提供し、またそれに用いられる電極の製造方法を提供することにある。

## 【0005】

【問題点を解決するための手段】 かかる問題点を解決するため、本発明による電池では、2 価ないし 3 価のイオンを可逆的に挿入・脱離できる物質を含む正極を有し、前記イオンを還元して得られる金属またはその化合物あるいは前記イオンを可逆的に挿入・脱離できる物質を含む負極を有し、前記正極および負極と電気化学反応をするためのイオン移動を行い得る物質を電解質物質として有することを特徴としている。また、本発明の電池では、前記電解質物質の有機溶媒としてアセトニトリルを含むことを特徴とする。

【0006】 また、本発明による負極の製造方法は、 $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  ( $M=Mg, Ca$ ) より選ばれる一種以上の物質に、化学的ないし電気化学的手法により 2 価ないし 3 価の金属イオンを挿入することを特徴とする。

【0007】 さらに本発明による正極の製造方法は、 $Fe_2(MO_4)_3$  ( $M=S, W, Mo$ ) より選ばれる一種以上の物質に化学的ないし電気化学的手法により 2 価ないし 3 価の金属イオンを挿入することを特徴とする。

## 【0008】

【実施の形態】 本発明における電池の一形態として、前記 2 価ないし 3 価の金属イオンが、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウムを含むことを特徴とする。

また前記非水電解液溶媒として、アセトニトリルを含むことを特徴とする。

【0009】また、他の形態として、前記正極が  $\text{Fe}_2(\text{MO}_4)_3$  ( $\text{M}=\text{S}, \text{W}, \text{Mo}$ ) を含むこと、または前記正極が電池構成前に前記イオンを含んでおり、電池構成後の充電によって前記イオンを放出し、負極内に前記イオンを供給することのできる物質、たとえば前記イオンがマグネシウムでは  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MgMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MgWO}_4$ 、 $\text{MgZrO}_3$ 、 $\text{MgCeO}_3$ 、 $\text{MgSnO}_3$  の一種以上、前記イオンがカルシウムでは  $\text{CaMnO}_3$ 、 $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CaCoO}_{2.5}$ 、 $\text{CaCo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CaSnO}_3$ 、 $\text{CaWO}_4$ 、 $\text{CaCeO}_3$ 、 $\text{CaFeO}_{2.5}$  の一種以上、前記イオンが亜鉛では  $\text{ZnWO}_4$ 、 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  の一種以上、前記イオンがアルミニウムでは  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  の一種以上及び前記イオンが挿入された  $\text{AxFe}(\text{MO}_4)_3$  ( $\text{A}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{M}=\text{S}, \text{W}, \text{Mo}$ ) の一種以上であることを特徴とする。

【0010】さらに別の形態として、前記負極が、特に前記イオンを可逆的に挿入・脱離できる物質を含むことを特徴としており、中でも前記負極が電池構成前に前記イオンを含んでおり、電池構成後の放電によって前記イオンを放出できる物質、たとえば前記イオンが挿入された  $\text{AxM}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{A}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}$ ) より選ばれる一種以上を含むことを特徴とする。

【0011】本発明の負極及び正極の製造方法の一形態として、前記2価ないし3価の金属イオンが、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウムを含むことを特徴とする。

【0012】

【発明の具体的説明】本発明を具体的に説明する。まず本電池で用いる2価ないし3価の金属イオンとしては、標準電極電位、体積当たり又は重量当たり放電容量やイオン半径を考慮すると、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウムがその有力な候補となりうる。

【0013】本発明による電池は、駆動イオンが前記の2価もしくは3価のイオンであるために、1価のリチウムと比較して大きな放電容量を示すことが可能である。またこれらのイオンを還元して得られる金属またはその化合物あるいは前記イオンを可逆的に挿入・脱離できる物質は、リチウム金属やその化合物に比べて空気中での安定性が高い。

【0014】すなわち標準電極電位を列記すれば、リチウムの-3.1Vに比較して、マグネシウムでは-2.3V、カルシウムでは-2.8V、亜鉛では-0.8V、アルミニウムでは-1.7Vと貴な電位を有しており、比較的卑なマグネシウム、カルシウムでも、金属表面を覆う被膜により反応速度が抑えられており、安全性の高い電池を構成することができる。

【0015】またこれらは融点も高いことから安全性の高い電池を構成することができる。融点を列記すれば、リチウムの181℃に比較して、マグネシウムでは649℃、カルシウムでは839℃、亜鉛では420℃、アルミニウムでは660℃と高いため、電池が高温に曝された際でも安定性が高く安全である。また価格的にも安価であり、汎用電池としてのポテンシャルが高いという利点を有している。

【0016】また高性能な電池を作製するためには、電解液中での前記イオンの移動がスムーズで導電率が高いことが望まれ、さらに本電池を充・放電が可能な二次電池として用いるためには、前記イオンの充・放電の電気化学サイクルが、低過電圧で容易に進行する電解液を使用しなければならない。

【0017】本発明において種々の検討を行った結果から、アセトニトリル溶媒を用いた電解液が前記の条件を満たし、本発明の電池に用いるための電解液に適していることが明らかとなった。また本発明に用いる電解液溶質には、前記イオンの過塩素酸塩、六フッ化リン酸塩、四フッ化硼酸塩等など、従来公知の物質を用いることができる。

【0018】前記負極としては、前記イオンを還元して得られる金属またはその化合物あるいは前記イオンを可逆的に挿入・脱離できる物質を含むことが必要である。しかし、前記イオンを還元して得られる金属であるマグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、またはこれらの金属を主成分とする合金を用いた場合は、充放電に伴う形態変化が著しくサイクル特性（繰り返し充放電特性）が悪い場合がある。

【0019】一方、前記負極が前記イオンを可逆的に挿入・脱離できる物質を含むことを特徴とした場合は、良好なサイクル特性が得られるため好適である。例えば、前記負極物質として  $\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}$ ) の一種以上（すなわち、 $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  と  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  の複合材料であってもよい）に代表されるTi系リン酸塩物質を使用することができる。これらの物質は、前記イオンの脱離（放電）・挿入（充電）が卑な電位で起こるので負極物質として望ましい。

【0020】一方、正極と負極が、ともに前記イオンを可逆的に挿入・脱離できる物質を含む、いわゆるイオン移動型電池の場合は、どちらかの電極に駆動できる前記イオンを含ませる必要がある。正極に駆動できる前記イオンが含まれない場合は、負極が電池構成前に前記イオンを含んでおり、電池構成後の放電によって前記イオンを放出できる物質であることが必要となる。

【0021】そこで、予め  $\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}$ ) の一種以上に前記イオンを化学的ないし電気化学的手法を用いて挿入することができる。

【0022】化学的手法を用いて挿入する場合は、アル

キル金属、アルキル金属塩化物を始めとする前記イオンを含む有機金属物質や金属ハロゲン化合物などを有機溶媒などに溶解させ、 $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  ( $M=Mg, Ca$ ) の一種以上と反応させることによって、得ることができる。

【0023】電気化学的手法を用いて挿入する場合は、前記イオンをカルシウムとして説明すると、カソードに  $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  ( $M=Mg, Ca$ ) の一種以上、アノードに金属カルシウムを用いたセルを構成し、正の電流を流しながら（セルを放電させながら）定電流電解

を行うことによって前記イオンを含んだ充電状態の前記負極物質を合成することが可能である。

【0024】このようにして得られる物質は、化学式  $A_xM_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  ( $A$  は挿入された前記イオン、たとえば  $Mg, Ca, Zn, Al$ 、 $M=Mg, Ca$ ) と示すことができる。また、この時使用する電解液としては、前記アセトニトリル系電解液を用いることが望ましい。

【0025】その後、前記手法で得られた負極物質と、前記イオンが含まれない正極物質とを組み合わせることによって、両電極間を前記イオンが移動可能な電池が得られる。この形式の電池では、リチウムイオン電池の場合と同様に、両電極間を金属イオンが移動するのみなので、前記の電極物質や電解液の劣化が少なく、サイクル特性に優れている。

【0026】前記正極物質としては、 $Fe_2(MO_4)_3$  ( $M=S, W, Mo$ ) の一種以上 ( $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $Fe_2(WO_4)_3$ 、 $Fe_2(MoO_4)_3$  の群より選択された一種以上) で与えられる物質を用いることができ、放電時に格子内に前記イオンを挿入し充電時に格子内の前記イオンを脱離することができる。かかる物質は、非水電解液中で貴な電位を示すために正極に適し、かつ大きな放電容量を有するという特徴を有する。

【0027】 $Fe_2(MO_4)_3$  ( $M=S, W, Mo$ ) の一種以上を正極に用いた時には、両電極物質に駆動できる前記イオンが含まれていないので、電池構成前に前記イオンを含んでおり電池構成後の放電によって前記イオンを放出できる物質を負極に用いることが必要である。例えば、上で示した  $A_xM_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  ( $A$  は挿入された前記イオン、たとえば  $Mg, Ca, Zn, Al$ 、 $M=Mg, Ca$ ) の一種以上を負極物質に用いることができる。

【0028】また別の形式のイオン移動型電池として、正極物質が電池構成前に前記イオンを含んでおり、電池構成後の充電によって前記イオンを放出し、負極内に前記イオンを供給することのできる物質を用いることによって電池を構成することができる。

【0029】この時に用いられる正極物質としては、前記イオンを放出する事ができるようなフレキシブルな構造を有し、前記イオンが放出されても電気的な中性条件

を維持するために遷移金属を含み混合原子価状態をとることができる物質が望ましい。

【0030】前記の条件を満たす物質としては、前記イオンの場合だと、マグネシウムでは  $MgCo_2O_4$ 、 $MgMn_2O_4$ 、 $MgWO_4$ 、 $MgZrO_3$ 、 $MgCeO_3$ 、 $MgSnO_3$ 、カルシウムでは  $CaMnO_3$ 、 $CaMn_2O_4$ 、 $CaCoO_{2.5}$ 、 $CaCo_2O_4$ 、 $CaSnO_3$ 、 $CaWO_4$ 、 $CaCeO_3$ 、 $CaFeO_{2.5}$ 、亜鉛では  $ZnWO_4$ 、 $ZnMn_2O_4$ 、 $ZnCo_2O_4$ 、アルミニウムでは  $MnAl_2O_4$ 、 $CoAl_2O_4$  が挙げられる。

【0031】これらの物質は、負極に前記イオンを供給するだけでなく、放電時には負極から放出された前記イオンを再び収容することができる。また、これらの正極物質は合成法によらず使用することができ、従来公知の合成法を使用することができる。

【0032】さらに、前記イオンを含まない物質であっても格子内に前記イオンを導入することによって正極物質として用いることができる。例えば、前記貴な電位で前記イオンの挿入・脱離が可能な  $Fe_2(MO_4)_3$  ( $M=S, W, Mo$ ) より選ばれる一種以上の物質を用いて、化学的ないし電気化学的手法により格子内に前記イオンを挿入することができる。

【0033】かかる手法として前記イオンを含む有機金属物質や金属ハロゲン化合物を用いる化学的手法及び定電流電解による電気化学的手法を、前記負極合成法と同様に用いることによって、正極物質  $A_xFe_2(MO_4)_3$  ( $A$  は挿入された前記イオン、たとえば  $Mg, Ca, Zn, Al$ 、 $M=S, W, Mo$ ) を合成することができる。

【0034】上記のようにして合成した前記イオンを含んだ物質を正極に用いた電池では、負極及び電解液として、それぞれ前記の  $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  ( $M=Mg, Ca$ ) の一種以上及びアセトニトリル系電解液を同様にして使用することができる。この形式の電池の場合、電池構成前の負極に前記イオンを含ませる工程が不要であり、電池を構成した状態のまま充電して、放電を行うことができるという特徴を有する。

【0035】また、この電池も前記電池と同様に、関与する反応は前記イオンの両電極間の移動のみであるので劣化が少なくサイクル性に優れ、かつ多価の前記イオンを使用することにより現行のリチウムイオン電池よりも大きなエネルギー密度を得ることができる。

【0036】

【実施例】以下実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。なお、実施例において電池の作製及び測定はアルゴン雰囲気下のドライボックス内で行った。

【0037】

【実施例1】図1は本発明による2価もしくは3価イオンを用いた電池に用いる電解液を評価するためのピーカ

一型セルの模式図であり、駆動イオンとしてはカルシウムを用いて評価を行った。図中1はセル容器（ビーカー）、2は作用極で、ここでは金属カルシウム箔を用いた。3は作用極用チタン基板、4は対極で金属カルシウム箔を使用した、5は対極用チタン基板、6及び7はリード線、8はセルを密封するためのゴム栓を示す。

【0038】両電極E、E'とも、金属カルシウム箔（作用極、対極）2、4をチタン基板3、5上に圧着することにより作製した。

【0039】次に両電極E、E'をゴム栓8に付属したリード線6、7にスポット溶接により固定し、10mlの電解液を注いだビーカー1をゴム栓8で密封することによりセルを作製した。

【0040】以後の充放電特性などの電気化学的測定は全て室温（25℃）で行い、必要に応じて電極電位をモニターするための参照電極（図示せず）をセル内に導入して使用した。参照電極は、円筒形の底面が多孔質ガラスによってセル内の電解液と分離される構造のガラス容器に、アセトニトリル溶媒に濃度0.1mol/lで過塩素酸銀を溶解し、さらに強電解質である過塩素酸テトラエチルアンモニウムを飽和するまで溶解した内部液に銀線を浸して用いた。

【0041】カルシウム電極の溶解（放電）・析出（充電）反応に対する過電圧を評価するため、電流密度0.1mA/cm<sup>2</sup>で1時間ごとにサイクルを繰り返すことによって、その特性を評価した。電解液は、溶媒としてアセトニトリル（AN）、炭酸プロピレン（PC）、N、N-ジメチルホルムアミド（DMF）の三種類を用い、これに溶質の過塩素酸カルシウムを濃度1mol/lで溶解したものをを用いた。

【0042】図2には、上記セルの最初のサイクルでのカルシウム電極の電位の時間変化を示す。図より、PCは両反応に対する過電圧が高く、DMFは溶解に対する過電圧は低いものの析出に対する過電圧が比較的大きく、両電解液を電池に用いることが難しいことが分かる。一方、ANの場合では、両反応に対する過電圧は他の溶媒と比較して小さいことがわかる。また、ANを用いたセルは、20回以上サイクルを繰り返しても電極電位に大きな変化はなく安定に作動することを確認した。以上の結果より、本発明のイオン電池用非水電解液にはAN系溶媒を使用することが望ましいことがわかる。

【0043】

【実施例2】実施例2では、種々の物質を正極物質に用いた時のカルシウムイオン挿入（放電）特性を、実施例1のセルとほぼ同様の手法を用いて評価を行った。

【0044】正極物質試料は、真空乾燥した後、粉碎して微粉末とし、導電剤（アセチレンブラック）、結着剤（ポリテトラフルオロエチレン）と共に混合の上、ロール成形し、正極合剤ペレットを作製した。これを作用極2とし、作用極用チタン基板3に圧着することにより正

極Eとした。

【0045】また、負極E'は、金属カルシウム箔とし、チタン基板上に圧着することにより作製した。電解液は、濃度1mol/lの過塩素酸カルシウムのアセトニトリル溶液を用いた。放電特性は、室温において電流密度0.05mA/cm<sup>2</sup>で自然電極電位から電極電位が銀参照極に対して-1.5Vになるまで測定した。

【0046】本実施例では、正極物質としてCa<sub>0.5</sub>Ti<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>(MO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>（M=S, W, Mo）を用いた時の放電特性を例示した。その結果を、正極物質1g当たりの放電容量に対する電極電位の変化として図3に示した。

【0047】この図より、何れの物質でも100mAh/g以上の大きな放電容量を示すことから、カルシウムイオンを用いた上記セルは高エネルギー密度を有し実用的な電池であることがわかる。これらの正極物質の中でも、特にFe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>は放電容量が約340mAh/gと最も大きく、カルシウムイオン電池用正極物質として最も有望であると考えられる。

【0048】放電特性試験後のCa<sub>0.5-x</sub>Ti<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>は、一分子当たり約1.5モルのカルシウムイオンの脱離・挿入が可能でありカルシウムイオン電池の負極として用いることができる。そこで、正極には前記放電試験で大きな放電容量を示したFe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を用い、負極にカルシウムイオン挿入後のCa<sub>0.5-x</sub>Ti<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を用いることによってサイクル特性に優れた二次電池を作製することが可能であった。この時、電解液には前記試験と同様にして過塩素酸カルシウムを1mol/lの濃度でアセトニトリル溶媒に溶解したものをを用いた。

【0049】また、負極物質の電極への添加量は、両物質のカルシウムイオンの可逆的な挿入・脱離量を考慮して、重量比で正極物質量の2倍量とした。以上のようにして作製した電池を、電流密度0.05mA/cm<sup>2</sup>で充放電試験を行ったところ、約1.0Vの作動電圧で放電可能であるとともに、本電池の可逆的な放電容量は正極当たり約180mAh/gであり、約100回のサイクルが可能であった。

【0050】

【比較例1】正極物質としてLiCoO<sub>2</sub>、負極としてリチウム箔を用いて実施例2と同様の方法でリチウム電池を作製し、本発明による電池と放電特性の比較を行った。また、電解液には体積比1:1の炭酸エチレンと炭酸ジメチルの混合溶媒に溶質としてLiPF<sub>6</sub>を濃度1mol/lで溶解したものをを用いた。

【0051】放電容量は、電流密度0.5mA/cm<sup>2</sup>で電池電圧が3.0Vになるまで測定し求めた。その結果を、実施例2での本発明による電池の値と比較し、表1に示した。その結果、本発明による電池は、比較例で示した従来の1価のリチウムを駆動イオンとするリチウ

ム電池と比較して、大きな放電容量を示すことを確認した。

【0052】

【表1】

実施例2で構成した電池と比較例1で示した電池の放電容量の比較

電池	正極物質	負極物質	正極当たりの放電容量 (mAh/g)
実施例2	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Ca}_{0.5+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	180
比較例1	$\text{LiCoO}_2$	Li	130

【0053】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、低コストで放電容量が大きく安全性の高い電池を実現することができ、携帯用の種々の電子機器の電源を始め、様々な分野に利用できるという利点を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における電池の構成例を示す模式図。

【図2】本発明に用いる電解液中でのカルシウム電極の溶解（放電）・析出（充電）特性を示す図。

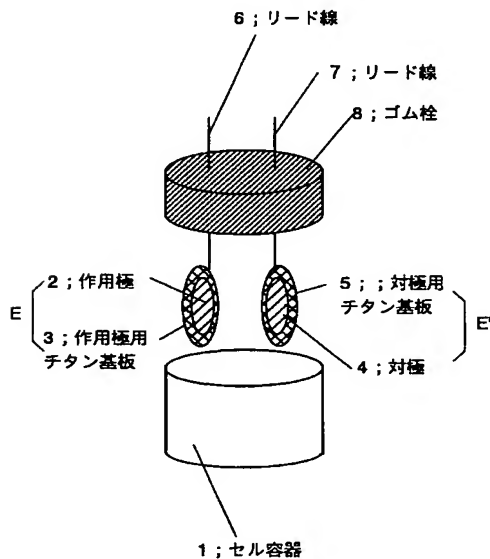
【図3】本発明で例示された正極物質のカルシウムイオ

ン挿入（放電）特性を示す図。

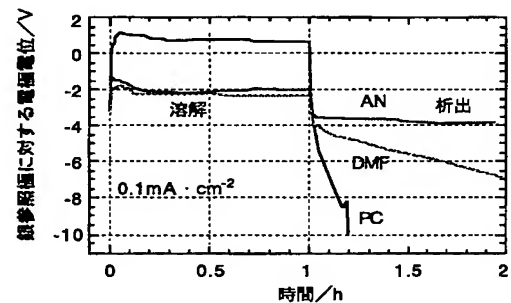
【符号の説明】

- 1 セル容器
- 2 作用極
- 3 作用極用チタン基板
- 4 対極
- 5 対極用チタン基板
- 6 リード線
- 7 リード線
- 8 ゴム栓

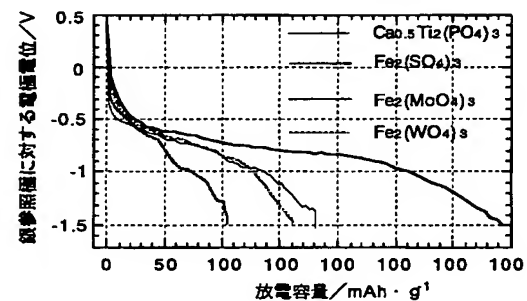
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>                      識別記号  
H01M    4/58

F I  
H01M    4/58

テーマコード (参考)

(72) 発明者    櫻井   庸司  
                 東京都千代田区大手町二丁目 3 番 1 号    日  
                 本電信電話株式会社内

F ターム (参考)    5H029 AJ03 AJ12 AJ14 AK01 AL01  
                         AM02 AM03 AM05 AM06 AM07  
                         CJ11 CJ15 CJ28 HJ02  
                         5H050 AA08 AA15 AA19 BA15 CA01  
                         CB01 DA02 DA03 GA11 GA16  
                         GA27 HA02

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**